

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-217012

(43)Date of publication of application : 19.08.1997

(51)Int.Cl.

C08L101/00

C08K 3/34

C08K 9/04

C08L 77/00

(21)Application number : 08-025250

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.02.1996

(72)Inventor : OYAMADA HIROSHI
OKANO HIROSHI

(54) PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN/LAMELLAR CLAY MINERAL COMPOSITE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite material excellent in mechanical properties, heat resistance and dyeability, and improved in productivity and quality, by melt kneading of a specific kind of lamellar clay mineral with a thermoplastic resin.

SOLUTION: This composite material is obtained by melt kneading (A) 100 pts.wt. of a kind of lamellar clay mineral interlamellarly included with an onium ion-bearing organic matter (pref. montmorillonite as raw material) with (B) pref. 0.5-30 pts.wt. of a thermoplastic resin (pref. a polyamide resin such as nylon 66) in a mixing coefficient Mix of 30-200m-3 and a shear modulus F of 200-700.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-217012

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	KAH		C 0 8 L 101/00	KAH
C 0 8 K 3/34			C 0 8 K 3/34	
9/04	KCP		9/04	KCP
C 0 8 L 77/00	KKT		C 0 8 L 77/00	KKT

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-25250

(22) 出願日 平成8年(1996)2月13日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 小山田 祥

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 岡野 博

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂/層状粘土鉱物複合材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的性質の優れた熱可塑性樹脂/層状粘土鉱物複合材料を経済的で、且つ簡便な手法で製造する。

【解決手段】 層間にオニウム塩を有する有機物を挿入した層状粘土鉱物を有機物に相溶しうる熱可塑性樹脂中へ超微分散させる際、特定の条件で熔融混練することを特徴とする複合材料の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 層間にオニウムイオンを有する有機物を挿入した層状粘土鉱物と熱可塑性樹脂とを混合係数 Mix が $30 \sim 200 m^{-3}$ の範囲で溶融混練することを特徴とする熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合材料の製造方法。

【請求項2】 剪断係数 F が $200 \sim 700$ の範囲で溶融混練することを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合材料の製造方法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である請求項1、2に記載の熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合材料の製造方法。

【請求項4】 熱可塑性樹脂100重量部に対して層状粘土鉱物が0.5～30重量部である請求項1、2、3に記載の熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合材料の製造方法に関し、さらに詳しくは機械的性質及び耐熱性、染色性に優れ、生産性および品質が改良された熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂をはじめとする有機高分子材料の諸特性、特に機械的特性を改良するためにタルク、カオリナイト、マイカ、セピオライトなどを溶融混合することが行われてきている。しかしながら、熱可塑性樹脂に、これらを単に溶融混合するだけでは粘土鉱物が熱可塑性樹脂中に超微分散しないため満足できる特性を持つ熱可塑性樹脂複合体は得られていない。ポリアミド樹脂中に層状粘土鉱物を超微分散させるために粘土鉱物、特に層状粘土鉱物を選び、これを予め、アミノ酸やナイロン塩などの有機化合物との複合体にした後、かかる複合体の存在下モノマーを重合せしめ、該複合体を超微分散させたポリアミド樹脂複合体を製造することが行われている（特公昭58-35211号公報参照）。

【0003】 しかし、この方法（重合時に粘土鉱物を分散させる方法）によれば、モノマーを重合せしめることにより粘土鉱物が超微分散したポリアミド樹脂複合体を得るため、重合反応の過程でアミノ末端が反応で消費されてしまい、染色性、塗装性が不十分になることや、粘土鉱物が重合停止剤として働き、高粘度タイプのポリアミド樹脂／層状粘土鉱物複合材料や層状粘土鉱物含有率の高いポリアミド樹脂／層状粘土鉱物複合材料を、効率的に製造することができなかった。

【0004】 さらに、この製造方法では、重合工程中に無機物が混入してしまい、重合材料の切り替え時などに大量のロスが生じることも問題であり、ポリアミドの種類によってはモノマー中で前記有機物で処理した粘土鉱

物を膨潤させることが困難であった。

【0005】 上記のとおり従来の層状粘土鉱物が均一に分散したポリアミド樹脂複合材料は、ポリアミド樹脂に染色性という特徴を付与するアミノ末端基が封鎖されたものしかなく、かつ、従来の製造方法では、製造効率が低く、さらに、層状粘土鉱物の含有率が高くなると、ますます製造効率が低くなり、また、層状粘土鉱物が末端封鎖剤として働き、重合度を効率的に高くするのが困難であった。

【0006】 これらの問題を解決するためアミノ末端基の反応率を低減させ、且つ粘土鉱物をポリアミド樹脂中に超微分散させるため前記有機化合物で処理した層状粘土鉱物をラクタム及び／又は水のような分散媒を加え、混合及び／又は混練する方法が提案されている（特公平7-47644公報参照）。

【0007】 しかしながら、この方法（分散媒と共に溶融混練する方法）を用いても粘土をポリアミド樹脂中に均一に分散させるためには多量の分散媒を必要とし、混合・混練の工程のハンドリングが極めて悪くなるとともに多量に配合した分散媒が原因で、射出成形などを行った際、成形体表面にシルバー（成形の際の揮発分によるガス流動模様）が生じるためにポリアミド／層状粘土鉱物複合材料を混練後に分散媒を抽出及び除去する工程を必要とした。

【0008】 以上の問題からこの製造方法（分散媒と共に溶融混練する方法）をもってしても生産性、品質の改善には未だ不十分であった。さらに、これまで説明した従来技術は、粘土層間に挿入した有機物との反応が考慮されているため粘土鉱物と溶融混合させる材料をポリアミド樹脂のみに限定していた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、前記問題点を解決し、熱可塑性樹脂と層状粘土鉱物とを溶融混練する工程において分散媒を使用せずに層状粘土鉱物を熱可塑性樹脂中に超微分散させ、且つ、ポリアミド樹脂以外の熱可塑性樹脂でも粘土鉱物が超微分散させた熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合体を簡便に製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、層間に有機物を挿入した層状粘土鉱物と熱可塑性樹脂とを特定の条件で溶融混練することで容易に粘土鉱物が熱可塑性樹脂中に超微分散し、分散媒を使用せずに高品質の複合材料を得られる、生産性が極めて向上した製造方法を見だし、本発明を完成するに至った。

【0011】 即ち、本発明の熱可塑性樹脂／層状粘土鉱物複合材料の製造方法は、層間にオニウムイオンを有する有機物を挿入した層状粘土鉱物と熱可塑性樹脂とを特定の条件で溶融混練することを特徴とし、層状粘土鉱物が熱可塑性樹脂中に超微分散した複合材料を提供する製

造方法に関わる。

【0012】ここで超微分散とは熱可塑性樹脂中に層状粘土鉱物を分散した際、層状粘土鉱物の重なりが平均して5層以下の多層物のそれぞれが平均で50オングストローム以上の層間距離を保ち、均一に分散している状態であって、その70%以上が5層を越えるような塊を形成することなく分散している状態をいう。

【0013】また、層間距離とは熱可塑性樹脂中に分散した層状粘土鉱物重心間の距離を言う。

【0014】本発明に用いられる熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリアミド、熱可塑性ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン等を挙げることができる。これらの樹脂は単独で用いても良く、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンのように2種以上組み合わせ20 て用いても良い。

【0015】又、上記熱可塑性樹脂を2種以上組み合わせて用いる場合に、例えばポリカーボネートとポリエチレン、ポリカーボネートとアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂の組み合わせのような非相溶性の樹脂を組み合わせる場合には、相溶化剤を配合することができる。

【0016】このような相溶化剤としては、従来公知のものを広く使用することができる。

【0017】これらの熱可塑性樹脂として好ましくはポリアミド樹脂が挙げられる。ポリアミド樹脂の例としては、ポリアミド66樹脂、ポリアミド6樹脂、ポリアミド46樹脂、ポリアミド610樹脂、ポリアミド612樹脂、ポリアミド11樹脂、ポリアミド12樹脂、ポリアミド6T樹脂、ポリアミド6I樹脂、またはこれらの共重合体、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。この中でも好ましいのはポリアミド66樹脂、ポリアミド6樹脂、またはこれらの共重合体、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0018】また、本発明の製造方法において用いられる層状粘土鉱物は、陽イオン交換容量が50~200ミリ当量/100g以上のものが好ましい。

【0019】本発明の製造方法に用いられる粘土鉱物は熱可塑性樹脂100重量部に対して0.5~30重量部が好ましく、0.5重量部以下では補強効果が得られないし、30重量部を越えると成形時の流動性の悪化、表面外観の悪化、靱性の低下等好ましくない現象が生じる。

【0020】このような層状粘土鉱物の原料としては、珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムの層から構成50

される層状珪酸塩鉱物を例示することができる。具体的には、モンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、ステブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト、パイロサイトなどを例示することができ、これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。これらの中でもモンモリロナイトが好ましい。

【0021】層状粘土鉱物は珪酸マグネシウム又は珪酸アルミニウム等から構成される層状フィロ珪酸塩で、同形イオンにより負に帯電しているものであり、層厚さが6~20オングストロームで、一片の長さが0.002~1ミクロンメートルの範囲のものが好ましい。

【0022】層状粘土鉱物は、この負電荷の密度や分布などによりその特性が異なるが、本発明では、負電荷1価当たりの総表面の占有面積が25~200オングストロームのものが好ましい。

【0023】なお、層状粘土鉱物は、ミキサー、ボールミル、振動ミル、ピンミル、ジェットミル、揺漙機等により粉碎処理し、予め、所望の形状、大きさに調整しておくことが好ましい。

【0024】また、本発明のオニウムイオンを有する有機物とは、層状粘土鉱物のアルカリ、アルカリ土類金属イオン等を除き、剪断による層の剥離を容易にすること、及び、熱可塑性樹脂との相溶性を向上させるためのもので次のような有機物である。

【0025】分子中にアルキル鎖及び／又はアルキル鎖の一部にカルボン酸が共有結合している構造を持つものであり、アンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、スルホニウムイオン、ホスホニウムイオンなどのオニウムイオン基を有する有機物である。

【0026】尚、アルキル鎖の炭素数は、6個以上が好ましい。

【0027】さらに具体的には、オクタデシルアンモニウムイオン、モノメチルアンモニウムイオン、ジメチルオクタデシルアンモニウムイオン、ドデシルアンモニウムイオン、4-アミノ-n-酪酸イオン、6-アミノ-n-カブロン酸イオン、8-アミノ-n-カブロン酸イオン、10-アミノデカン酸イオン、12-アミノドデカン酸イオン、14-アミノテトラデカン酸イオン、16-アミノヘキサデカン酸イオン、18-アミノオクタデカン酸イオン等のイオンを有するものを例示できる。

【0028】これらの有機物は、溶融混練する前に粘土層間の正イオンであるアルカリ、アルカリ土類金属イオンと置換しておく。

【0029】これらの有機物は、イオン置換以前の状態としては塩素などのカウンターイオンでオニウム塩として存在するものである。また、イオン置換後は、十分に洗浄、濾過を行う。

【0030】本発明の溶融混合の際の混合係数Mixは、下記式(1)によって表わされる。

【0031】

$$Mix = \{ (Qb/Qf) \times (M-1) \times N \} / Q \quad (1)$$

Mix: 混合係数

Q: 容積流量 [m³/s]Qb: バックフロー [m³/s]Qf: 前進流 [m³/s]

N: スクリュー回転数 [rps]

M: ニーディングディスクの羽根の枚数

QfとQbの比は、スクリュー形状によって計算でき、羽根のねじり角によって定まる。

【0032】ニーディングディスクの羽根の枚数とは、本発明の複合材料を製造する際に用いられるスクリュー付きの混練機及び／又は押出機中の、スクリューの羽根の一部又は全部に用いられるニーディングディスクの枚数をいう。本発明においては、スクリューの全長の内、ニーディングディスクの占める長さが20%以上であるスクリューデザインが好ましく、40%以上がより好ましい。特にスクリュー付き混練機及び／又は押出機中のスクリューの全パーツの、供給部分よりは溶融混練部分にニーディングディスクがより多く配置されることが好ましい。

【0033】なお、スクリュー付き混練機及び／又は押出機中のスクリューの配置には限定はなく、単軸のもののみならず、多軸のものが用いられる。多軸のものには、2本以上のスクリューがかみ合うもの、2本以上のスクリューを順次用いる多段式のものなどが挙げられる。

【0034】混合係数Mixは、30~200m⁻³の範囲が好ましく、さらに好ましくは100~150m⁻³である。

【0035】混合係数Mixの値が、30m⁻³未満であると粘土鉱物が超微分散せず、数ミクロンの塊状の分散となり、混合係数Mixの値が、200m⁻³を越えると材料の劣化や生産性が悪くなり好ましくない。

【0036】本発明の溶融混合の際の剪断係数Fとは、下記式(2)における剪断係数Fで表される。

【0037】

$$F = \{ (\pi DN) / H \} \times t \quad (2)$$

F: 剪断係数

D: スクリュー断面平均径 [mm]

N: スクリュー回転数 [rps]

H: スクリュー平均溝深さ [mm]

t: 滞留時間 [sec]

剪断係数Fは、200~700の範囲が好ましく、さらに好ましくは300~500の範囲である。剪断係数F*

○: 分散性が良い 5層以下の層が70%以上認められる

△: 分散性が悪い 5層以下の層が70%を下回っている

×: 分散性が非常に悪い ほとんどが数ミクロンオーダーの塊で存在する

また、このペレットを窒素フロー雰囲気下、80℃で2

4時間乾燥した後、日本製鋼所(株)製J100SS-

*が200未満であると粘土鉱物が超微分散し難くなる場合もあり、700を越えると剪断発熱により溶融混練の際、樹脂温度が高くなる場合もあり、それにより材料が劣化する可能性も出てくる。

【0038】複合体は、必要に応じて他の高分子材料、染料、顔料、繊維状補強物(ガラスファイバー、カーボンファイバー等)、粒子状補強物、離型剤、増粘剤などの成形性改良剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤、発泡剤、耐熱性改良剤、難燃剤、核剤等を配合、混練することができ、

【0039】また、本発明の複合材料は、射出成形・押出成形・加熱加圧成形等で、成形して各種用途に利用することができる。

【0040】

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。

【0041】実施例1

陽イオン交換容量が119ミリ当量/100gのモンモリロナイト50gを水2リットルに混合分散し、これに28.1gのドデシルアミンと12mlの塩酸を加え、80℃で60分間攪拌する。さらにブフナーロートを用いて、水で充分洗浄しながら、吸引濾過を行った後、80℃で48時間真空乾燥を行い、イオン置換された粘土の乾燥固体塊を得た。この塊状の複合物を粉碎機で1~10ミクロンメートル程度に細粒化し、ドデシルアンモニウムイオンが層状粘土鉱物層間にインターカレートした粉体を得た(以下この物質を処理粘土と略す)。この後、旭化成工業(株)社製ポリアミド66樹脂レオナ1300を100重量部に対して、処理粘土3重量部をウエルナー&フライドラー社製二軸押出機ZSK25を用いて吐出量8kg/hour、滞留時間3分、樹脂温度295℃、スクリュー回転数4.17rpsの条件で溶融混練ペレット化し、ポリアミド66及び処理粘土からなるペレットを得る。剪断係数と混合係数Mixの値を表1に示す。

【0042】このようにして得られるペレットの分散性を日本電子(株)製透過型電子顕微鏡JEM1200を用い、リンタングステン酸とオスミウム酸の混合溶液で染色した超薄切片を観察した。この結果を第1表に示す。尚、透過型電子顕微鏡による評価を下記の基準に基づいて行った。

【0043】

I I成形機を用いてASTM3号短冊型成形体を射出成

形した。この成形体をASTM D790に準じて曲げ

弾性率、曲げ強度の評価を行った。また、同様に100×100×3mmの平板状成形体を射出成形し、成形体表面を目視で観察することで成形体表面のシルバーの有無について評価を行った。この結果を同じく表1に示す。

【0044】実施例2

ポリアミド66樹脂の代わりにポリプロピレン樹脂（昭和電工（株）製ショウアロマーMA610H）を、樹脂温度を230℃に設定した以外は実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0045】実施例3

ポリアミド66樹脂の代わりにポリスチレン樹脂（旭化成工業（株）製スタイロンG680）を、樹脂温度を230℃に設定した以外は実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0046】実施例4

押出機による溶融混練の際、スクリー回転数を3.3 rpsにし、剪断係数を281、混合係数を32にした以外は、実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0047】実施例5

処理粘土の量をポリアミド66樹脂100重量部に対して5重量部にした以外は実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0048】比較例1

ニーディングディスクの少ないデザインのスクリー *

*（通常、一般的に使用されるスクリーデザイン）にして、混合係数Mixを24にした以外は、実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0049】比較例2

押出機による溶融混練の際、スクリー回転数を1.7 rpsにし、剪断係数を142、混合係数を16にした以外は、実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0050】比較例3

10 押出機による溶融混練の際、フィード量をコントロールし、吐出量を1kg/hourにし、剪断係数を2366、混合係数を404にした以外は、実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0051】比較例4

粘土鉱物100重量部に対して分散媒としてε-カプロラクタムと水が1対1の混合液を100重量部混合し、乾燥粘土鉱物重量が実施例1と同様になるように溶融混練ペレット化した後、得られたペレットを100℃水中で3時間抽出処理したた以外は、実施例1と同様に複合材料を製造し、評価した。

【0052】比較例5

抽出工程を省略した以外は、比較例5と同様に複合材料を製造し、評価した。比較例4と5の結果より分散媒を用いた場合は抽出処理が必要ながわかる。

【0053】

【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
熱可塑性樹脂種	-	PA66	PP	PS	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66	PA66
熱可塑性樹脂量	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
処理粘土量	重量部	8	8	8	8	5	8	8	8	8	8
分散媒量	重量部	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100
スクリータイプ	-	強混練	強混練	強混練	強混練	強混練	通常	強混練	強混練	強混練	強混練
スクリー回転数	rps	4.2	4.2	4.2	3.3	4.2	4.2	1.7	4.2	4.2	4.2
吐出量	kg/h	10	10	10	10	10	10	10	1	10	10
滞留時間	min	3	4	4	8	3	8	3	20	8	3
剪断係数	-	855	473	473	281	855	855	142	2366	355	855
混合係数	g^{-3}	40	40	40	32	40	24	16	404	40	40
抽出工程	-	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し
分散性	-	○	○	○	○	○	×	×	△	○	○
曲げ強度	kg/cm ²	1470	580	1100	1450	1630	1800	1250	1020	1430	1400
曲げ弾性率	kg/cm ²	40700	19800	36700	40500	42200	38000	36500	37400	40200	39800
シルバーの有無	-	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り

【0054】

【発明の効果】表1より明らかなように実施例の条件で溶融混練を行えば、比較例の条件と比較して熱可塑性樹脂中に層状粘土鉱物を超微分散でき、曲げ強度、曲げ弾性率も高く、シルバーも見られないことが明らかであ

り、従来、必要であった抽出工程や分散媒等を使用しなくても超微分散が可能となる。これらの熱可塑性樹脂は、この手法を用いることによりあらゆる種類に応用可能である。